



Pengaruh Metode Pembuatan Katalis Metal/Zeorit Y Terhadap Karakterisasi dan Aktivitas Katalis

Didi Dwi Anggoro dan Luqman Buchori

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Soedarto SH, Tembalang, Semarang

*E-mail : anggorophd@gmail.com

Abstract

The ion exchange method has been widely used in the manufacture of catalysts. The catalyst produced by ion exchange method has different characterization and performance with other methods. This chapter describes the comparison of characterization and performance of metal loaded zeolite Y catalysts by impregnation and ion exchange methods. The catalyst characterization was analyzed using X-Ray Diffraction (XRD). While the catalyst performance used as a catalyst for coal tar to liquid fuels. The loading of metal to zeolite using ion exchange method was increased the crystallinity of zeolite. However by using ion exchange method was decreased the acidity of zeolite. The yield of liquid fuels using impregnation method Co-Mo/zeolite Y catalyst is higher than the ion exchange method Co-Mo/zeolite Y catalyst. However, catalyst obtained by ion exchange method results in higher composition of gasoline fractions.

Keywords : karakterisasi, aktivitas, Co-Mo/Zeorit Y

Pendahuluan

Ada beberapa metode pembuatan katalis yang ditambahkan logam aktif, contohnya metode impregnasi, *ion exchange*, atau presipitasi (*direct synthesis*). Perbedaan metode-metode pembuatan katalis tersebut akan menyebabkan perbedaan karakterisasi dan aktivasi katalis. Hal ini disebabkan letak masuknya logam aktif yang berbeda. Metode impregnasi menyebabkan logam aktifnya banyak menempel dipermukaan katalis, sedangkan dengan metode *ion exchange* akan menyebabkan logam aktifnya dapat menggantikan kation yang mengikat digugus katalis.

Pada proses konversi *waste to liquid fuel* menggunakan katalis, produk yang dihasilkan sangat ditentukan oleh karakterisasi katalis tersebut, misalnya sifat keasaman atau kebasaaan katalis. Sebagai contoh : sifat keasaman mempengaruhi proses reaksi perengkahan (*cracking*), sedangkan sifat kebasaaan mempengaruhi proses reaksi gliserolisis. Sifat keasaman dan kebasaaan suatu katalis sangat dipengaruhi metode pembuatan katalis yang ditambah logam aktif tersebut. Demikian pula struktur dan morfologi suatu katalis juga menentukan produk yang dihasilkan dari konversi *waste to liquid fuels*. Struktur dan morfologi menentukan besarnya konversi yang dihasilkan, bisa menjadi lebih besar atau lebih kecil (Anggoro dkk, 2017a, Anggoro dkk, 2017b, Anggoro dkk, 2016).

Zeolit HZSM-5 tersebut dimodifikasi secara impregnation (Anggoro, 1998) dan ion exchange (Asmadi, 2000) pada suhu kamar dengan perbandingan 1 gram zeolit HZSM-5 : 5 ml larutan gallium nitrate yang mengandung 1 dan 2 % berat gallium. Zeolit HZSM-5 yang digunakan mempunyai ratio molar Si/Al 30 dan dibuat oleh AK-PQ Advanced Materials CO.,Ltd., Seoul, Korea. Analisa karakterisasi katalis tersebut menggunakan Diffractogram XRD menunjukkan bahwa tidak ada perubahan struktur kristal dari HZSM-5 dan Ga-HZSM-5 baik yang dibuat secara impregnasi maupun ion exchange. Perubahan yang terjadi hanya perubahan pada intensitinya, hal ini menunjukkan ada perubahan persen kristalinitas dari zeolite-zeolit tersebut. Dari hasil testing zeolit dapat diambil kesimpulan bahwa Ga-HZSM-5 yang dibuat secara impregnasi adalah lebih baik daripada Ga-HZSM-5 yang dibuat secara ion exchange. Semakin banyak gallium yang ditambah pada zeolit HZSM-5 mengakibatkan aktivitas katalis tidak baik, hal ini dikarenakan luas permukaan katalis mengecil dan banyak gallium yang menutup pori-pori dari zeolit sehingga ukuran pori-pori zeolit menjadi kecil. Katalis Ga(1%)-HZSM-5 Imp. adalah paling berpotensi untuk reaksi mengubah gas metana menjadi hydrocarbon cair (C₅₊).

Pada pembuatan katalis Co-Mo/ zeolit Y dengan metode impregnasi. Sekitar 5 gram zeolit Y ditambahkan logam cobalt dari larutan Co(NO₃)₂.6H₂O 0.985 grams dan molybdenum dari (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O 4.34 grams serta dilarutkan dengan air destilasi sebanyak 50 ml. Dari analisa XRD dapat disimpulkan bahwa dengan penambahan Co dan Mo menyebabkan persen kristalinitasnya berkurang. Tetapi walaupun kristalinitasnya berkurang, struktur zeolit Y tidak berubah dengan penambahan logam Co dan Mo (Anggoro dkk, 2017a dan 2017b).



Pada artikel ini akan dijelaskan pengaruh metode pembuatan katalis zeolit Y yang ditambah logam Co dan Mo dengan menggunakan metode impregnasi dan *ion exchange* terhadap sifat keasaman dan struktur katalisnya. Katalis tersebut juga akan diuji untuk mengetahui aktivitasnya dalam reaksi konversi tar batubara ke bahan bakar cair.

Metode Penelitian

Tar batubara diperoleh dari PT. Sango Ceramics Indonesia. Garam logam kobalt (II) ni-trate hexahydrate, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99% dan am-monium molybda tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99% dari E. Perusahaan Merck. Zeolit Y diperoleh dari Zeolyst International. Gas hidrogen dari P.T. Samator, 99,99%, Pyridine 99,5% dari E. Merck Co.

Katalis yang pertama adalah katalis Co-Mo/Zeolit Y disiapkan oleh metode impregnasi (Zeno dkk, 2015) menggunakan yang berikut ini langkah-langkah: 0,59 gram $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 0,5 gram $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 25 ml aquadest, dan diikuti oleh penambahan 5 gram Zeolit Y. Campuran diaduk pada 30 °C selama 5 menit dan oven dikeringkan pada 110 °C selama 24 jam. Massa kering akhirnya dikalsinasi dalam tungku kotak pada suhu 550 °C selama 3 jam.

Sedang katalis kedua dibuat dengan menggunakan air larutan bimetal Co dan senyawa Mo dimuat pada zeolit Y dengan metode pertukaran ion. Persiapannya adalah sebagai berikut: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 25 mL aquadest dengan penambahan 5 gram zeolit Y, seperti yang ditabulasikan pada Tabel 1. Campuran tersebut diaduk pada 30 °C selama 5 jam, diikuti dengan pengeringan pada 110 °C selama 24 jam. Akhirnya, padat dikalsinasi dalam tungku kotak pada suhu 550 °C selama 3h.

Kristalinitas sampel katalis dianalisis dengan X-Ray Diffraction (XRD) dan total jumlah asam dianalisis dengan menggunakan gravimetri piridin dan amonia. Katalis diuji untuk konversi tar batubara ke bahan bakar cair dengan proses hydrocracking yang dilakukan di bawah kondisi operasi variabel suhu dan tekanan pada reaktor tabung unggun tetap dengan 1 ID inci Uji aktivitas dioperasikan dengan menggunakan tiga variabel, yaitu jumlah katalis, suhu reaksi dan laju alir H_2 . Cairannya hasil dianalisis dengan kromatografi gas (GC).

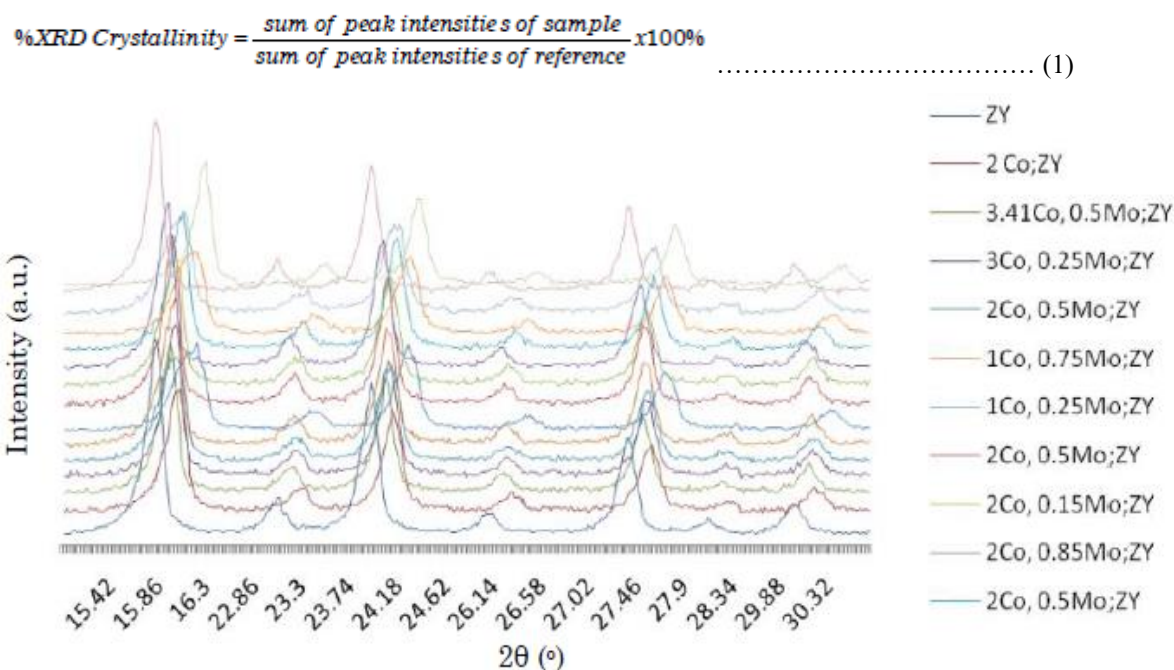
Tabel 1. Eksperimen Desain Pembuatan Katalis Zeolit Y ditambahkan Co dan Mo

Run	Weight (gram)			Catalyst Name
	Cobat	Molybdenum	Zeolite Y	
1	0	0	5	ZY
2	2.0	0	5	2Co/ZY
3	3.41	0.5	5	3.41Co-0.5Mo/ZY
4	3.0	0.25	5	3Co-0.25Mo/ZY
5	2.0	0.5	5	2Co-0.5Mo/ZY
6	1.0	0.75	5	1Co-0.75Mo/ZY
7	1.0	0.25	5	1Co-0.25Mo/ZY
8	2.0	0.5	5	2Co-0.5Mo/ZY
9	2.0	0.15	5	2Co-0.15Mo/ZY
10	2.0	0.85	5	2Co-0.85Mo/ZY
11	2.0	0.5	5	2Co-0.5Mo/ZY
12	2.0	0.5	5	2Co-0.5Mo/ZY
13	2.0	0.5	5	2Co-0.5Mo/ZY
14	3.0	0.75	5	3Co-0.75Mo/ZY
15	0.59	0.5	5	0.59Co-0.5Mo/ZY

Hasil dan Pembahasan

1. Pembuatan Katalis Co-Mo/Zeolit Y dengan metode Impregnasi

Berdasarkan difraktogram XRD (Gambar 1) semua sampel memiliki puncak yang sama, terutama antara 0-35°. Yang muncul 2θ dari puncak 35° menunjukkan kehadiran logam Co dan Mo dipermukaan katalis. Dengan kemiripan puncak dari kedua Zeolite Y dan Co dan Mo diresapi Zeolite Y katalis, mereka menunjukkan tidak ada perubahan bentuk kristal di semua sampel katalis Zeolit Y. Berdasarkan beberapa literatur, kobalt nitrat heksahidrat puncak harus muncul pada 2θ dari 15,10°; 15,61°; 27,06°; 28,09°; 30,55° (Li dkk, 2014). Persentase kristalinitas katalis dihitung dengan menggunakan Persamaan 1 dengan menggunakan data dari Difraksi Sinar-X (Nicolaidis, 1999).



Gambar 1. Diffraktogram dari katalis Co-Mo/ZY dengan metode Impregnasi

Pengaruh pemuatan kobalt Zeolit Y pada katalis kristalinitas ditabulasikan pada Tabel 2. Tabel 2 menunjukkan bahwa lebih banyak kobalt ditambahkan ke Zeolit Y dengan jumlah Mo yang sama, lebih banyak pengurangan persentase kristalinitas katalisator. Ini karena Co yang tergabung logam bergerak di dalam pori-pori zeolit, dan menurunkan kristalinitas katalis.

Tabel 2. Efek Co pada Kristallinitas Co-Mo/ZY

Mo	Co	% Crystallinity
0	0	93
0	2	57
0.5	0.59	83
0.5	2	67
0.5	3.4	63
0.25	1	75
0.25	3	60
0.75	1	78
0.75	3	68

Tabel 3. Efek Mo pada Kristallinitas Co-Mo/ZY

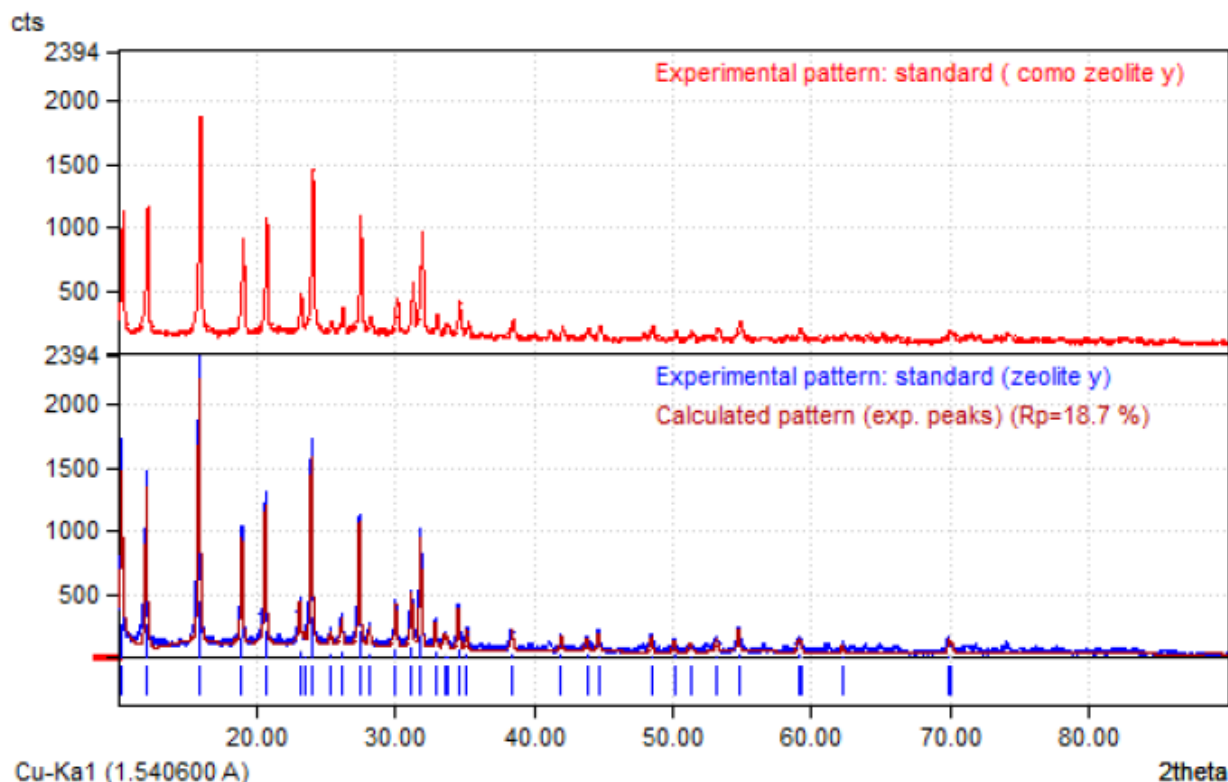
Co	Mo	% Crystallinity
2	0	57
2	0.15	62
2	0.5	67
2	0.85	78
3	0.25	60
3	0.75	68
1	0.25	75
1	0.75	78

Tabel 3 menunjukkan efek Mo yang dimuat zeolit Y pada kristalinitas katalis. Dapat dilihat bahwa semakin banyak Mo yang ditambahkan ke katalis dengan jumlah Co yang sama, persentase kristalinitas katalis meningkat secara signifikan. Hal ini mungkin disebabkan oleh banyak logam Mo yang menempel pada permukaan katalis, sehingga membentuk kristal dan meningkatkan persentase kristalinitas.

2. Pembuatan Katalis Co-Mo/Zeolit Y dengan metode Ion Exchange

Gambar 2 menunjukkan bahwa spektrum X-ray dari katalis Co-Mo / Zeolite Y memiliki pola yang serupa dengan Zeolite Y namun secara umum menunjukkan beberapa perbedaan dalam intensitas pada 2θ tertentu. Perbedaannya menunjukkan jumlah logam yang terisi (Zeno dkk, 2015). Penambahan logam Co dan Mo ke Zeo-lite Y menyebabkan pembentukan struktur amorf pada Co-Mo / Zeolite Y.

Spektrum XRD katalis Zeolite Y dan Co-Mo / Zeolite Y seperti yang digambarkan pada Gambar 3 menunjukkan bahwa Co dan Mo yang dimasukkan ke Zeolit Y memiliki kristalinitas 84,25%. Pemuatan logam pada Zeolit Y menyebabkan reduksi persentase kristalinitas pada katalis. Ini karena muatan logam pada sampel katalis menutupi permukaan pori-pori katalis, yang akhirnya terurai. Karakteristik kristal zeolit seperti yang ditunjukkan oleh penurunan intensitas mungkin karena hilangnya sebagian kation struktur zeolite. Namun, intensitas puncak Zeolite Y menurun masih dalam batasan toleransi.



Gambar 2. Diffraktogram dari katalis Co-Mo/ZY dengan metode Ion Exchange

3. Perbandingan metode impregnasi dengan ion exchange

Kristalinitas katalis 0,59 g Co dan 0,5 g Mo yang dimuat Zeolit Y pada katalis morfin oleh metode impregnasi dan pertukaran ion dari analisis XRD adalah 83% dan 84%, masing-masing. Katalisitas katalis yang lebih tinggi dapat dicapai dengan metode pertukaran ion daripada metode impregnasi. Hal ini karena reduksi luas permukaan logam yang dimuat Co-Mo Zeolite Y menunjukkan interaksi yang kuat antara zeolit permukaan Y dan Co dan Mo (Anggoro dan Amin, 2006) yang baik pada permukaannya.

Keasaman katalis menggunakan 0,59 g Co dan 0,5 g Mo yang dimuat Zeolit Y dengan metode impregnasi lebih tinggi dari pada metode pertukaran ion. Membandingkan keasaman katalis dengan menggunakan gas amoniak gravimetrik 0,59 Co - 0,5 Mo / Zeolite Y catalyst dengan metode impregnasi yang diperoleh 9,19 mmol / gram, serta dengan pertukaran ion diperoleh 4,22 mmol / gram. Jumlah situs asam yang ditunjukkan oleh adsorpsi amonia lebih besar dari uap piridina karena memiliki basa kuat daripada piridin. Ukuran molekul yang mengandung amonia relatif lebih kecil dari piridina sehingga mudah menyerap permukaan pori daripada piridina yang hanya menyerap permukaan pori-pori (Trisunaryanti dkk, 2008).

Reaksi hidrocracking tar batubara dilakukan menggunakan 5 gram katalis yang telah dikupas (Co-Mo / Zeolite Y) dan 2 gram katalis ZSM-5 pada 350 oC dengan laju alir 5 mL / menit. Hasil dari bahan bakar cair menggunakan 0,59 g Co dan 0,5 g Mo dimuat zeolit Y katalis menggunakan metode impregnasi adalah 1,8%, sedangkan komposisi bensin adalah 1,75%. Katalis pertukaran ion metode 0,59Co-0,5Mo / Zeolit Y untuk hidrocracking tar batubara dilakukan dengan menggunakan jumlah variabel independen cata-lyst, suhu reaksi dan laju aliran hidrogen diperoleh hasil optimum 1,42% dan komposisi bensin 7,27%.

Perbandingan pengujian kinerja katalis yang diperoleh dengan metode impregnasi dan metode pertukaran ion menunjukkan bahwa hasil bahan bakar cair menggunakan impregnasi metode lebih tinggi dari metode pertukaran ion. Namun, katalis yang diperoleh dengan metode ex-change ion menghasilkan komposisi fraksi bensin yang lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa proses pembentukan reaksi melalui karbokation, di mana setiap produksi ion



karbonium akan menginduksi senyawa lain untuk membentuk ion karbonium baru dengan jumlah atom yang lebih sedikit, dengan penambahan Co dan Mo logam dapat meningkatkan aktivitas yang tinggi pada hydrocracking dari tar batubara. Hal ini penting dari hasil komposisi produk yang tinggi. Selain komposisi logam yang lebih besar, logam kobalt dan molibdenum juga mempengaruhi proses hidrogenasi retak tar batubara dalam nilai daya asam cata-lyst. Lin dkk (2014) menunjukkan bahwa energi aktivasi reaksi akan menurun secara drastis dengan meningkatnya kekuatan asam katalis, terutama dalam proses yang memiliki banyak reaksi.

Kesimpulan

Penambahan Co dan Mo pada katalis Zeolit Y yang dibuat dengan menggunakan metode impregnasi dan ion exchange tidak mengubah struktur katalis. Persentase kristalisasi katalis untuk katalis yang dibuat dengan metode pertukaran ion tinggi, sedangkan keasaman katalis tinggi untuk katalis yang dibuat dengan menggunakan im-kehamilan. Hasil bahan bakar cair dengan metode im-kehamilan lebih besar daripada metode pertukaran ion, namun komposisi fraksi bensin lebih besar jika menggunakan metode pertukaran ion. Hasil ini dapat disimpulkan bahwa hasil bahan bakar cair dan komposisi fraksi bensin dari hydrocracking tar batubara bergantung pada keasaman katalis. Jika keasaman katalis tinggi, hasil bahan bakar cair meningkat, namun komposisi fraksi bensin mengalami penurunan.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Diponegoro yang telah membiayai penelitian ini dan membiayai biaya pendaftaran Seminar Nasional Teknik Kimia 2018.

Daftar Pustaka

- Anggoro, D.D., Single Step Conversion of Methane To Gasoline: Catalytic Selectivity, Proc. of the seventh JSPS-VCC Seminar on Integrated Engineering, University Malaya, Kuala Lumpur, Malaysia, 7-8 December 1998.
- Anggoro, D.D., Amin, N.A.S. Methane to Liquid Hydrocarbons Over Tungsten-ZSM-5 and Tungsten Loaded Cu/ZSM-5 Catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2006, 15, 340-347.
- Anggoro, D.D., L Buchori, GC Silaen, RN Utami, Preparation, Characterization, and Activation of Co-Mo/Y Zeolite Catalyst for Coal Tar Conversion to Liquid Fuel. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2017a, 12 (2) 219-223.
- Anggoro, D.D., Luqman Buchori, Tria Friandani, Zeno R. Ramadhan, Effect of Co and Mo Metal Addition in Co-Mo / Zeolite Y Catalyst for Coal Tar Conversion to Liquid Fuel. *Chemical Engineering Transactions*, 2017b, 56, 1717-1722.
- Anggoro, D.D., Nur Hidayati, Luqman Buchori, Yayuk Mundriyastutik, Effect of Co and Mo Loading by Impregnation and Ion Exchange Methods on Morphological Properties of Zeolite Y Catalyst, 2016, 11 (1), 75-83.
- Asmadi, Direct conversion of methane to liquid hydrocarbons over Ga-HZSM-5 zeolite catalyst. Masters thesis, Universiti Teknologi Malaysia, Faculty of Chemical Engineering. 2000.
- Li, L., Quan, K., Xu, J., Liu, F., Liu, S., Yu, S., Xie, C., Zhang, B., Ge, X., Liquid Hydrocarbons Fuels from Catalytic Cracking of Rubber Seed Oil using USY as Catalyst, *Fuel*, 2014, 123: 189-193
- Lin, L., Qiu, C., Zhuo, Z., Zhang, D., Zhao, S., Wu, H., Liu, Y., He, M., Acid Strength Controlled Reaction Pathway for The Catalytic Cracking of 1-Butene to Propene over ZSM-5, *Journal of Catalysis*, 2014, 309, 136-145.
- Nicolaides, C.P., A Novel Family of Solid Acid Catalysts: Substantially Amorphous or Partially Crystalline Zeolitic Materials, *Applied Catalysis A: General*, 1999, 185: 211-217.
- Trisunaryanti, W., Purwono, S., Putra, A, Catalytic Hydrocracking of Waste Lubricant Oil Into Liquid Fuel Fraction Using ZnO, Nb₂O₃ Activated Natural Zeolite Their Modification, *Indonesian Journal Chemistry*, 2008, 342-347.
- Zeno, R.R., Tria, F. Effect of Co and Mo Metal Addition in Co-Mo/Zeolite Y Catalyst for Coal Tar Conversion To Liquid Fuel, *Undergraduate Thesis*, Chemical Engineering Department, Diponegoro University, 2015.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Firman Kurniawansyah (ITS Surabaya)
Notulen : Belinda Purbo Ningrum (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Tri Widayatno (Teknik Kimia UMS Surakarta)
Pertanyaan :
 - Bagaiman Co dan Mo bisa mempengaruhi kristalinitas dan keasaman?
 - Apakah perbedaan dari kedua metode?Jawaban :
 - Metode *impregnasi* menyebabkan Co dan Mo menempel di permukaan katalis sedangkan *ion exchanger* menyebabkan Co dan Mo menggantikan kation zeolit.
 - Impregnasi membutuhkan 5 menit untuk pengadukan dan ion exchanger membutuhkan 5 jam untuk pengadukan.
2. Penanya : Firman Kurniawansyah (Teknik Kimia ITS Surabaya)
Pertanyaan :
 - Kenapa yang dianalisa kandungan bensinnya?
 - Apa fungsi logam Co dan Mo?Jawaban :
 - Karena bensin memiliki rantai karbon terendah dari senyawa hidrokarbon cair.
 - Co digunakan untuk reaksi hidrogenasi sedangkan Mo untuk meningkatkan ketahanan katalis zeolit Y.